Einige synthetische Versuche an Silicaten

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Ich setze die synthetischen Untersuchungen an Mineralien, über welche ich bereits im Band 121 dieser Sitzungsberichte Mitteilungen brachte, fort.

Bei diesen Untersuchungen hat mich Herr Dr. H. Michel, Assistent am mineralogischen Institut der Universität, auf das eifrigste unterstützt und hat er namentlich die optische Untersuchung der erhaltenen Produkte selbständig ausgeführt, wofür ich ihm hier meinen wärmsten Dank ausspreche.

Berylliumsilicate.

Bei der Zusammenstellung der Berylliumsilicate für mein Handbuch der Mineralchemie fiel mir die geringe Anzahl von Synthesen der Berylliumsilicate auf. Eigentlich kennen wir nur eine, allerdings in meisterhafter Weise vollendete Synthese eines Berylliumsilicats, das ist die von P. Hautefeuille ausgeführte künstliche Darstellung des Smaragds. Es muß allerdings bemerkt werden, daß die übrigen Berylliumsilicate z. T. viel schwieriger darzustellen sind, weil sie kleinere Mengen von Konstitutionswasser enthalten. Solche, welche viel Wasser enthalten, wie Bertrandit, sind nicht herstellbar, weil die Hydratisierung des wasserfreien Silicats nicht gelingt. Es scheint jedoch, daß man Mineralien, welche kleine Mengen von Wasser enthalten, doch auch im Schmelzflusse erhalten kann, wenn man Fluoride zusetzt. Ich möchte als Beispiel die Glimmer anführen, welche

ich seinerzeit synthetisch dargestellt habe, ohne daß eine Hydratisierung versucht wurde. Trotzdem also kein Wasser in der Schmelze vorhanden war, gelingt die Darstellung der Glimmer, welche doch bekanntlich einen nicht unbedeutenden, in den verschiedenen Varietäten schwankenden Gehalt an Wasser führen, welcher oft 5% übersteigt.

Ebenso habe ich ein Produkt hergestellt, welches dem Epidot gleichkommt, jedoch statt Hydroxyl Fluor enthält. Es scheint also, daß es möglich ist, in der Verbindung einen Teil oder das ganze Hydroxyl durch Fluor zu ersetzen, ohne daß die wesentlichen Eigenschaften des Stoffes sich ändern.

Ich möchte daran erinnern, daß in den Topasen wahrscheinlich das Umgekehrte stattfindet, daß Fluor zum Teil durch Hydroxyl ersetzt werden kann. Ferner haben neuere Untersuchungen, z. B. die von F. Zambonini, zu dem Resultat geführt, daß in vielen Mineralien das Wasser, welches man für Konstitutionswasser hielt oder zum Teil für Krystallwasser, kein solches war, sondern gelöstes Wasser. In solchen Fällen wird man daher auch eine wasserfreie Verbindung herstellen können, welche alle Eigenschaften der wasserführenden natürlichen Verbindung besitzt.

Ich gehe über zu der Beschreibung der Versuche.

Phenakit.

G. A. Daubrée[1] ließ bei Rotglut einen Strom von Chlorsilicium auf Beryllerde einwirken und glaubte, Phenakitkrystalle erhalten zu haben, was jedoch durch St. Claire-Deville[2] berichtigt wurde; er fand, daß die Krystalle eher dem Silicat $BeSiO_3$ entsprachen als dem Orthosilicat Be_2SiO_4. Ebelmen schmolz Kieselsäure mit Beryllerde und Borax zusammen und erhielt ein Produkt, welches vielleicht Phenakit sein könnte, was aber zweifelhaft ist.

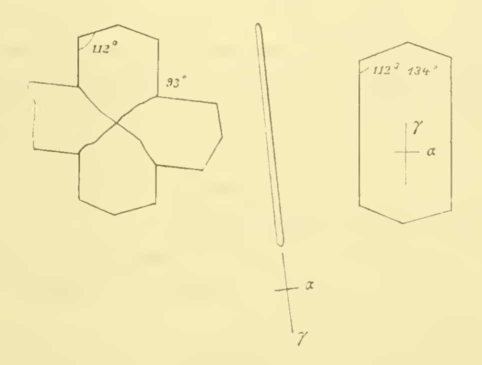
Wegen des hohen Schmelzpunktes der Beryllerde ist es zu empfehlen, ein leicht schmelzbares Berylliumsalz zu verwenden; als solches hat sich mir das Nitrat bewährt, wobei

[1] C. R. *39*, 135.

[2] C. R. *52*, 1304.

auf 1 *g* SiO_2 die fünffache Menge des wasserhaltigen Berylliumnitrates verwendet wurde, außerdem wurde noch etwas Ammoniumfluorid zugesetzt, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen.

Trotzdem war die Schmelze bei zirka 1300° im Fourquignonofen nicht dünnflüssig geworden. Bei der Erkaltung ergab es sich, daß in der Schmelze kurzsäulige Prismen vorhanden waren, welche aus dem Prisma und einem Rhomboeder als Kopfflächen bestanden. Herr Dr. H. Michel hat die Winkel verglichen und fand, daß sie Winkeln der natürlichen Krystalle entsprechen. Der Winkel zwischen Prisma und Rhomboeder beträgt 110 bis 113°.



Die optischen Eigenschaften des erhaltenen Berylliumsilicates stimmen sehr gut mit jenen, welche an den natürlichen Krystallen erhalten wurden, überein. Herr Dr. H. Michel fand für sie Brechungsquotienten

$$N_\omega \gtreqless 1 \cdot 650 \qquad N_\varepsilon > 1 \cdot 650,$$

Doppelbrechung positiv, ziemlich schwach, ungefähr 0·015.

Eine chemische Untersuchung konnte leider nicht durchgeführt werden, weil die Krystalle durch eine glasige Masse verbunden sind und wegen der geringen Größe der Krystalle es nicht gelang, diese von der Glasmasse zu isolieren. Daneben finden sich noch langnadelige Kryställchen, deren Identität mit

Phenakit nicht zu erweisen ist. Merkwürdig sind Durchwachsungen, die mit Zwillingsbildungen große Ähnlichkeit haben und öfters auftreten.

Euklas.

Dieses Mineral ist bisher nicht dargestellt worden. Es wurde der Versuch gemacht, einen Euklas darzustellen, in welchem ein Teil oder vielleicht das ganze Wasser durch Fluor vertreten wird.

Es wurde ein Gemenge von Berylliumcarbonat, Tonerde und Kieselsäureanhydrid, der Formel des Euklases entsprechend hergestellt und dieses Gemenge abwechselnd mit Schichten von NaF in einen Magnesittiegel (welcher von Fluor nicht angegriffen wird) eingebracht.

Der poröse Tiegel kann nebstbei noch den Zweck erleichtern, durch Diffusion Wasser aus der feuchten Luft durchzulassen, falls die Temperatur nicht zu hoch ist. Das Wasser des Euklases entweicht ja erst bei hoher Temperatur. Der Versuch wurde im Fourquignonofen ausgeführt und dabei nur die Sinterungstemperatur erreicht.

Es bildeten sich kleine Krystalle, welche einer Untersuchung unterworfen werden konnten. Herr Dr. H. Michel berichtet darüber folgendes:

Die Kryställchen sind langsäulig, tafelig, die Brechungsquotienten liegen höher als 1·650; zwei Flächen (die die tafelige Ausbildung bedingen) stehen um 180° voneinander ab; in dieser Zone ist starke Riefung zu bemerken. Die Doppelbrechung dieser Täfelchen ist sehr schwach, in der Längsrichtung schwingt stets γ', die Auslöschung ist eine gerade.

Diese Daten lassen wohl keine sichere Identifizierung mit Euklas zu, sie sprechen aber auch nicht dagegen. Eine eingehendere, namentlich konoskopische Prüfung war wegen der Zartheit der Produkte leider nicht möglich.

Leukophan.

Es wurde ein Gemenge von $BeCO_3$, $CaCO_3$, SiO_2 und Natriumbifluorat in den von der Formel verlangten Mengen

im Fourquignonofen geschmolzen. Die erhaltene Schmelze ist sehr dünnflüssig, greift alle Tiegel leicht und rasch an und erstarrt ziemlich rasch, ohne daß eine auch noch so langsame Kühlung die bedeutende Unterkühlung und rasche Erstarrung verhindern könnte. Im gebildeten Produkte sind rhombische Kryställchen nachweisbar, deren größter Brechungsquotient $\gamma = 1 \cdot 5932$ beträgt und deren kleinster Brechungsquotient $\alpha = 1 \cdot 5695$ beträgt (bestimmt nach der Immersionsmethode). Leider konnte der Achsenwinkel nicht bestimmt werden. Der optische Charakter ist negativ, die Doppelbrechung stark. Alle diese Merkmale verweisen auf Leukophan.

Über die Polymorphie des Magnesiummetasilicats.

Über diesen Gegenstand ist viel gearbeitet worden, sowohl was die Untersuchung natürlicher Vorkommen anbelangt, als auch auf synthetischem Wege. Arbeiten über diesen Gegenstand rühren her von Fouqué und Michel-Lévy, Ebelmen, A. des Cloizeaux, J. Vogt, W. Wahl, St. Meunier, M. Schmidt, G. Zinke, F. Zambonini sowie, was Ausführlichkeit betrifft, besonders hervorzuheben, von E. T. Allen, Fr. Wright und J. K. Clement.[1]

Letztere Arbeit[2] behandelt den Gegenstand nach allen Richtungen und bringt auch theoretische Klarheit in diese Frage. Man könnte demnach versucht sein, durch diese Arbeit die Sache für abgeschlossen zu halten, wenn nicht durch die kritischen Arbeiten von F. Zambonini[3] berechtigte Zweifel an den Resultaten der genannten Autoren möglich wären. Außerdem haben diese einen wichtigen Faktor, welcher bei allen derartigen Umwandlungen eine wichtigere Rolle zu spielen scheint, als angenommen wurde, die Erhitzungsgeschwindigkeit, beziehungsweise Abkühlungsgeschwindigkeit etwas vernachlässigt.

Nach den genannten amerikanischen Forschern existieren (nachdem bereits F. Fouqué und Michel-Lévy sowie andere

---

[1] Siehe die Literatur in C. Doelter, Mineralchemie, Bd. I, p. 785, Bd. II, p. 325.

[2] Am. Journ., *27* (1909).

[3] Z. f. Kryst., *46* (1909).

gezeigt hatten, daß es auch ein monoklines Magnesiummetasilicat gibt), vier Krystallarten dieser Verbindung, von welchen zwei dem Pyroxen, zwei dem Amphibol angehören; außerdem fanden E. T. Allen, W. White, F. Wright und Esper Larsen später noch eine dritte, äußerst seltene zu Pyroxen gehörige Krystallart, welche ähnlich wie Olivin krystallisiert.

Sehen wir von den amphibolartigen Krystallarten ab, so haben wir nach den optischen Studien von F. Wright drei pyroxenartige Modifikationen, von welchen die wichtigeren der auch in der Natur vorkommende rhombische Enstatit und der schon seit längerer Zeit, namentlich durch die Arbeiten von Fouqué, Michel-Lévy bekannte monokline Magnesiumaugit sind. Daß eine solche, wenigstens in Mischungen vorkommt, wissen wir aus den Pyroxenanalysen; W. Wahl hat dafür den Namen Klinoenstatit vorgeschlagen.

Nach den genannten amerikanischen Forschern haben die beiden Krystallarten einen Umwandlungspunkt, welcher bei 1260° bis 1290° liegt, wenn man durch mehrere Tage erhitzt, während bei rascher kurzer Erhitzung eine weit höhere Temperatur nötig ist; bei 1500° vollzieht sich nach ihnen die Umwandlung sofort. Die Beobachtung, daß die Umwandlung davon abhängt, ob das Präparat kurze Zeit oder lange Zeit erhitzt wird, stimmt mit Beobachtungen an anderen Stoffen gut überein.

Nach Fr. Wright und J. K. Clement lassen sich die beiden Krystallarten, sowohl was die Beobachtungsquotienten als die spezifischen Gewichte anbelangt, gut unterscheiden. Sie erhielten

Enstatit . . . . 3·175 Dichte,
Monokliner Pyroxen . . 3·192 Dichte.

Ferner gaben sie folgende Achsenverhältnisse:

$a:b:c = 1\cdot0308:1:0\cdot5885$ für Enstatit und
$a:b:c = 1\cdot0330:1:0\cdot77$ für Klinoenstatit.

Für Klinoenstatit erhielten sie:

$$N_\alpha = 1\cdot647 \quad N_\beta = 1\cdot652 \quad N_\gamma = 1\cdot658.$$

Für Enstatit erhielten sie die Werte:

Bei natürlichem:

$$N_\alpha = 1 \cdot 650 \quad N_\beta = 1 \cdot 653 \quad N_\gamma = 1 \cdot 658.$$

Bei künstlichem:

$$N_\alpha = 1 \cdot 640 \quad N_\beta = 1 \cdot 646 \quad N_\gamma = 1 \cdot 652.$$

Dagegen kam F. Zambonini zu dem Resultat, daß zwischen den beiden Modifikationen ein wirklicher Unterschied nicht besteht, daß beide äußerst nahestehende Krystallformen, gleiche Spaltungsverhältnisse, gleiche Dichte und gleiche Brechungsquotienten besitzen.

Es würde den Raum dieser Abhandlung bedeutend überschreiten, auf die Details der von Zambonini gegebenen Daten näher einzugehen; sicher ist, daß die Bestimmungen von Fr. Wright und J. K. Clement nicht einwandfrei sind, so daß die Möglichkeit vorhanden ist, daß in diesem Falle nicht Polymorphie, sondern nur die von Groth eingeführte Polysymmetrie vorliegt.

Sehr wichtig für diese Frage, ob Polymorphie oder nur Polysymmetrie vorliegt, war es nun zu konstatieren, ob beide Krystallarten ein gesondertes Temperaturexistenzgebiet besitzen, sowie einen scharfen Umwandlungspunkt, was natürlich für Polymorphie sprechen würde.

Durch die hier anzuführenden Versuche hat es sich nun gezeigt, daß ein scharfer Umwandlungspunkt nicht existiert und daß überhaupt in den meisten Fällen beide Krystallarten zusammen vorkommen in innigster Verwachsung und daß die Abkühlungsverhältnisse von der größten Bedeutung sind, was nicht für Polymorphie spricht. Es scheint vielmehr der Enstatit ein submikroskopisch verzwillingter monokliner Pyroxen (Klinoenstatit) zu sein.

Während die eben genannten Forscher der Ansicht sind, daß nur die Temperatur für die Ausbildung der einen oder der anderen Form maßgebend sei, sind auch andere Faktoren bereits früher herangezogen worden. J. Vogt ist der Ansicht, daß in der Bronzitreihe, also bei Mischungen von $MgSiO_3$ mit $FeSiO_3$, der Eisengehalt von Bedeutung sei und M. Schmidt

hatte bereits konstatiert, daß bei rascher Abkühlung sich Klinoenstatit und bei langsamer Enstatit bildet. Dagegen schloß F. Zinke aus zwei Versuchen eher das gegenteilige Resultat, insbesonders bei einem Versuch im Moissanofen erhielt er Enstatit. Hier dürfte jedoch, wie ich vermute, der Enstatit sich durch Sublimation gebildet haben; jedenfalls spricht der Versuch gegen die Ansicht von Allen, Wright und Mitarbeiter, weil hier die Bildungstemperatur eine überaus hohe war.

Was die Abkühlungsgeschwindigkeit anbelangt, so kann man allerdings leicht Täuschungen unterworfen sein, wie ich aus Erfahrung weiß; die Beobachtung der Zeit der Abkühlung genügt nicht, sondern es muß festgestellt werden, welches die Zeit ist zwischen dem Beginn des Festwerdens und der letzten Krystallausscheidung; es kann die Abkühlungszeit von zirka 100° über dem Beginn des Festwerdens bis zum Anfang desselben sehr groß sein und doch, wenn dann nicht während der Krystallausscheidung ein sehr langsamer Temperaturabfall eintritt, von einer kleinen Abkühlungsgeschwindigkeit nicht gesprochen werden.

Es muß auch nebenbei bemerkt werden, daß eine langsame Abkühlung, wie sie in der Natur stattfindet, in unseren Öfen nicht zu erreichen ist und daß unsere langsame Abkühlung doch im Verhältnisse zu der in der Natur stattfindenden noch verhältnismäßig eine rasche ist.

Die Versuche wurden sowohl an natürlichem Bronzit als auch an künstlichem, durch Zusammenschmelzen von $MgCO_3$ mit SiO_2 dargestelltem Magnesiummetasilicat ausgeführt. Dabei wurde versucht, ob Bronzit oder Enstatit bei hoher Temperatur einen Umwandlungspunkt hat und eine andere Krystallform besitzt. Es wurde eine Reihe solcher Versuche ausgeführt, wobei das Pulver zum Schmelzen oder zum Sintern gebracht und rasch oder auch langsam gekühlt wurde. Die Erhitzung auf den Sinterungspunkt, welcher bei Bronzit von Kraubath bei zirka 1275° liegt, dauerte 4 bis 5 Stunden.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde der Enstatit (beziehungsweise Klinoenstatit) geschmolzen und mehr oder weniger langsam abgekühlt. Die drei ersten Versuche wurden an Bronzit ausgeführt, wobei 1. im Kurzschlußofen geschmolzen und mit Wasser abgeschreckt, 2. ebenso geschmolzen und im Ofen

abgekühlt, 3. wieder im Kurzschlußofen erhitzt und langsam erkalten lassen, 4. im Heräusofen erhitzt bis 1400°, geschmolzen und mittellangsam gekühlt wurde.

Ferner wurde das künstliche $MgSiO_3$ im Kurzschlußofen geschmolzen und 1. rasch, ferner 2. langsam gekühlt.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde ein Mineralisator zugesetzt, und zwar Natriumwolframat. Beim ersten Versuch wurde langsam, beim zweiten schnell abgekühlt.

Versuche mit Bronzit von Kraubath.

Die Zusammensetzung ist durch zwei Analysen von H. Höfer und von Regnault bekannt.

Diese Analysen geben einen Gehalt von 6·56% FeO (Regnault), beziehungsweise 7·42% FeO (H. Höfer) an. Der Achsenwinkel wurde von Tschermak in Öl mit $2V\alpha = 106°52'$ bestimmt; wenn der Winkel 2 V in Öl ungefähr 107° beträgt, ist der innere wirkliche Winkel der optischen Achsen nahe bei 90° (nach Beobachtungen von des Cloizeaux, wie Tschermak angibt). Der Bronzit von Kraubath ist also optisch nahezu neutral.

Das Ausgangsmaterial wurde vorher einer Prüfung unterworfen, wobei sich ergab, daß der Bronzit mit geringen Mengen eines monoklinen Pyroxens verwachsen erscheint. Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet und gefunden, daß ein solcher Gehalt an monoklinem Pyroxen von Haus aus im Bronzit vorhanden ist. Das Pulver schmolz im Kohleofen bei 1375 bis 1450°. Die Schmelze wurde nun 1. in Wasser geworfen — rasche Kühlung — oder 2. im stromlosen Ofen belassen — mittlere Kühlung — oder 3. im ab und zu angeheizten Ofen belassen — langsame Kühlung. Es ergab sich nun, daß sich in ersterem Falle randlich ein Überzug von Bronzitsubstanz an der Innenwand des Tiegels ergab, der aus einem Aggregat feinster Nädelchen bestand, die miteinander parallel aggregiert waren. Infolge der vielfachen Überlagerung dieser feinsten Nädelchen in selbst dünnen Schliffen tritt Kompensation der von den einzelnen Nädelchen bewirkten Interferenzerscheinungen auf und nur an besonders günstigen Stellen läßt sich der monokline Charakter dieser Fasern oder Nädelchen erkennen. Nähere Daten lassen sich

wegen der Zartheit der Nadeln nicht geben. Immer stehen diese Aggregate mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Tiegelwand.

Wird so abgekühlt, daß die Schmelze in dem stromlosen Ofen belassen wird, so zeigt sich im Schliff ein holokrystallines, grobkörniges Aggregat von Klinobronzit und Bronzit. Dabei ist zu beobachten, daß Übergänge zwischen Enstatit und Klinoenstatit derart sich einstellen, daß die anfänglich grobe Verzwillingung der Individuen von Klinoenstatit nach (100) immer feiner wird, bis sie schließlich nicht mehr wahrgenommen wird und scheinbar rhombische Formen entstehen. Die von vielen Autoren für Klinoenstatit angegebene und charakteristische symmetrische Auslöschung in den Zwillingslamellen nach (100) auf der *b*-Fläche von 26 bis 28° wurde vielfach beobachtet. Die ursprünglich gebildeten grob verzwillingten Klinoenstatite wirken gewissermaßen impfend auf die noch nicht erstarrte Schmelze ein und so setzen sich immer feiner verzwillingte Partien an. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man das Pulver im elektrischen Heräusofen erhitzt und dann einer mittelraschen Abkühlung unterwirft. Auch in diesem Falle ist neben Bronzit noch Klinobronzit zu beobachten:

Wird die Abkühlung drittens so bewerkstelligt, daß ab und zu wieder Strom durch den Ofen geschickt wird, wobei allerdings nie die Schmelztemperatur erreicht werden darf, so wird die Menge des Klinobronzits immer kleiner, bis schließlich sich ausschließlich reiner Bronzit bildet.

Zur Kontrolle wurde eine Reihe von Versuchen gemacht, bei denen durch Sinterung Krystalle erhalten wurden. Hier war also das Pulver durch längere Zeit bei einer Temperatur gehalten, die über der von E. T. Allen und Mitarbeitern für Enstatit angegebenen Existenzgrenze (zirka 1290°) lag, so daß sich bei Richtigkeit ihrer Ansicht von der Existenz einer Polymorphie zwischen Enstatit und Klinoenstatit immer hätte Klinobronzit, nicht Bronzit bilden müssen.

Dabei ergab sich aber stets, daß die Hauptmasse der entstandenen Krystalle rhombisch war, während sich nur in sehr geringen Mengen monokliner Pyroxen gebildet hatte, der teilweise wohl auch primär ist und bereits im nicht erhitzten Bronzit gefunden wurde; doch ist bemerkenswert, daß immer

sich ein Gehalt an Klinobronzit einstellt. Von Bedeutung sind diese Versuche um so mehr, weil, wenn die Abkühlung auch rasch erfolgte, im Produkt trotzdem rhombischer Pyroxen in der überwiegenden Mehrheit war, und zwar, da das Pulver 2 bis 3 Stunden auf der Sinterungstemperatur belassen wurde. Die durch Sinterung aus feinstem Pulver gebildeten Krystalle sind deutlich neugebildet, sie überschreiten in ihrer Größe die Korngröße des Pulvers beträchtlich. Dabei ist beachtenswert, daß in dem Falle, als rasch bis zur Sinterungstemperatur erhitzt wird und dann rasch abgekühlt wird, sich reichlicher Klinobronzit einstellt. Es muß durch die hohe Temperatur zu einer Lockerung der Moleküle kommen, die, wenn rasch abgekühlt wird, ohne daß man das Pulver durch längere Zeit auf der Sinterungstemperatur läßt, monokline, grob polysynthetisch verzwillingte Klinobronzite liefern.

Es zeigt sich also beim Bronzit von Kraubath, daß bei rascher Abkühlung Klinobronzit, bei langsamer Abkühlung dagegen Bronzit sich bildet, daß dabei die Temperatur keine Rolle spielt, wohl aber die Abkühlungsgeschwindigkeit. Namentlich die Sinterungsversuche beweisen, daß es kein Existenzgebiet des Klinoenstatits zwischen 1200 bis 1500° gibt, wie dies die Amerikaner angeben, sondern daß bei längerem Belassen des Pulvers auf dieser Temperatur sich gleichfalls rhombischer Pyroxen bildet. Nur bei raschem Durcheilen dieses Intervalles kommt es zur Ausbildung von grob verzwillingten und daher noch als monoklin erkennbaren Formen.

Versuche mit einem $MgSiO_3$.

Da jedoch der Bronzit von Kraubath einmal $FeSiO_3$ in größerer Menge enthält, dann aber sicher wegen des Gehaltes an monoklinem Pyroxen, der nach seinem optischen Verhalten kein Klinoenstatit ist, auch noch andere Substanzen führt, wurden Versuche mit reinem $MgSiO_3$ ausgeführt, bei denen in gleicher Weise auf die Abkühlungsgeschwindigkeit geachtet wurde. Desgleichen wurde durch Parallelversuche der Einfluß von Flußmitteln (Natriumwolframat) auf die Enstatitbildung geprüft. Diese Versuche hatten folgendes Ergebnis:

Ganz in der gleichen Weise zeigte sich, daß durch rasche Abkühlung äußerst feinfaserige Aggregate entstehen, deren Faserrichtung auf der Tiegelwand senkrecht stehen. Bei diesen feinfaserigen Bildungen ergibt sich die gleiche Schwierigkeit wie bei dem durch Abschrecken des Kraubather Bronzits erhaltenen Produkt. Es findet eine vielfache Überlagerung der feinen Nadeln statt und dadurch erscheint das ganze Aggregat, das auch mit der stärksten Vergrößerung nicht auflösbar ist, scheinbar als einheitliches rhombisches Individuum. Doch macht sich keine einheitliche Interferenzerscheinung bemerkbar. Die Interferenzfarben sind trüb, es stellen sich ganz zarte, federfahnenartige Zeichnungen in diesen Aggregaten ein. Die einzelnen feinsten Fasern der Aggregate sind wiederum monoklin.

Bei langsamerer Abkühlung bilden sich größere rhombische Krystalle, Klinoenstatit ist nur in geringerer Menge zu beobachten.

Der Zusatz von Flußmitteln hat keinen Einfluß auf die Enstatitbildung. Lediglich der Schmelzpunkt wird dadurch verändert. Während das $MgSiO_3$ ohne Flußmittel bei 1420° zirka weich wurde, wurde durch Zusatz von Natriumwolframat der Schmelzpunkt auf 1250° herabgedrückt. Es schmolz also das $MgSiO_3$ bei einer niedrigeren Temperatur als das Pulver des Kraubather Bronzits, was jedenfalls dadurch seine Erklärung findet, daß bei dem Schmelzen des reinen künstlichen $MgSiO_3$ durch das öftere Nachfüllen eine Überschreitung des Schmelzpunktes nach oben vermieden wird, da die Erhitzung bedeutend langsamer vor sich geht. C. Doelter gab als Schmelzpunkt des reinen $MgSiO_3$ 1420 bis 1460° an. Die oben genannten Zahlen wurden dadurch ermittelt, daß in dem Moment, wo das Weichwerden der Schmelze konstatiert wurde, die Temperatur mittels eines optischen Pyrometers bestimmt wurde. Jedenfalls ist die auf diese Weise gefundene Schmelztemperatur etwas zu niedrig.

Nach Beobachtungen von H. Michel[1] ist das häufige Auftreten des Klinoenstatits in den Meteoriten und namentlich

[1] H. Michel, Zur Kenntnis der Pyroxene der Meteoriten. Ann. nat. Hofm. Wien, 1913, 1. Heft.

das Zusammenvorkommen mit Enstatit auf die für Meteoriten wahrscheinliche rasche Abkühlung bei ihrer Entstehung sowie auf Erhitzung und rasche Abkühlung während des Fluges zurückzuführen.

Versuche mit künstlichem Bronzit.

Frau Vera Schumoff-Deleano stellte in meinem Institut Bronzite dar, welche eine Zusammensetzung 10 ($MgSiO_3$). $FeSiO_3$ besitzen. Da es sich bei diesen Arbeiten darum handelte, sehr gute Krystalle zu erhalten und namentlich eine vollkommen krystalline Masse, so wurde möglichst langsam abgekühlt. Der Versuch war im Kurzschlußofen ausgeführt worden, wobei der Punkt des völligen Flüssigwerdens mit zirka 1470° gemessen wurde; die Abkühlung geschah in der Weise, daß der Strom ausgeschaltet und wieder nach einer halben Minute eingeschaltet wird usw. Dabei wurden die Temperaturen gemessen, so daß hier konstatiert werden konnte, daß die Abkühlung möglichst langsam war. Wenn $MgSiO_3$ einen Umwandlungspunkt hätte wie andere polymorphe Stoffe, so müßte, da der Verfestigungspunkt zirka 1400° war, sich monokliner Enstatit gebildet haben. Dies war jedoch nicht der Fall, sondern im Gegenteil, das erhaltene ganz krystallisierte Produkt war rhombisch.

Resultate der Beobachtungen und Versuche an Magnesiummetasilicat.

Aus den Versuchen und Beobachtungen geht hervor, daß ein Umwandlungspunkt, wie er bei Calciummetasilicat vorkommt, bei dem Magnesiummetasilicat nicht wahrscheinlich ist. Ferner geht hervor, daß bei allen Versuchen zur Herstellung von Enstatit sich stets daneben Klinoenstatit bildet. Einfache Krystalle von Klinoenstatit kommen nicht vor. Auf der (010), b, ergab sich eine symmetrisch verlaufende Auslöschungsschiefe in den Zwillingen nach (100) von zumeist 26° bis 28°. Zambonini hat bereits gezeigt, daß diese Auslöschungsschiefen nach dem Grad der Verzwillingung wechseln. M. Lévy fand 28°, F. Wright 19·5° bis 24·5° und W. Wahl 13·5°.

Die Menge des monoklinen Pyroxenes ist bei allen Versuchen verschieden, es ist jedoch stets ein Gehalt an Klinoenstatit vorhanden, weil, wie vorhin erwähnt, bei allen Laboratoriumsversuchen eine verhältnismäßig rasche Abkühlung stattfand. Mit der Abkühlungsgeschwindigkeit ändert sich das Mengenverhältnis derart, daß bei langsamer Abkühlung das Mengenverhältnis zugunsten der rhombischen Krystallart sich verschiebt.

Was nun die Frage anbelangt, ob bestehender Enstatit sich bei hoher Temperatur in Klinoenstatit umwandelt, so zeigten Versuche, bei welchen die Sinterungstemperatur des Bronzits durch mehrere Stunden eingehalten worden war, daß keine Veränderung des Enstatits zu beobachten war; diese Temperatur ist für Bronzit von Kraubath zirka 1370°, für reinen Enstatit liegt sie ungefähr bei 1440°. Übrigens kann auch bei $CaSiO_3$, welches wirklich polymorph ist, die monokline Form trotz Erhitzens bis 1240 bis 1250° und sogar darüber erhalten bleiben.[1] Aber über 1200° wird sich aus der Schmelze kein Wollastonit ausscheiden. Hierin liegt der Unterschied zwischen Calciummetasilicat und dem Magnesiumsilicat.

Versuche zur Darstellung des Chromdiopsids.

Es ist bekannt, daß manche Diopside einen Gehalt an Chromoxyd enthalten, welcher jedoch meistens gering ist, selten 2% erreicht. Ob es berechtigt ist, diese Diopside mit so geringem Gehalt an Chromoxyd »Chromdiopside« zu benennen, möchte ich dahingestellt sein lassen, richtiger wäre, es sie »chromhaltige Diopside« zu benennen. Es war nun nicht ohne Interesse zu erfahren, ob es möglich sei, auch Diopside herzustellen, welche einen höheren Gehalt an Chromoxyd führen, in welchen also das Cr_2O_3 dieselbe Rolle spielen würde wie in den Pyroxenen die Tonerde oder das Eisenoxyd, sei es, daß eine feste Lösung des Diopsidmoleküls $CaMgSi_2O_6$ mit diesen Sesquioxyden vorliegt, sei es, daß es Silicate von der Form:

$$MgAl_2SiO_6, MgFe_2SiO_6$$

[1] C. Doelter, diese Sitz. Berichte, Bd. 120 (1911).

oder analoge gibt, in welchen Al_2O_3 und Fe_2O_3 durch Cr_2O_3 vertreten ist, welche also die Formel

$$\overset{II}{R}\,Cr_2SiO_6$$

haben würden.

Da, wie aus meiner früheren mit E. Dittler verfaßten Mitteilung hervorgeht, es nicht gelingt, die Silicate:

$$MgAl_2SiO_6, CaAl_2SiO_6$$

sowie die analogen Eisenoxydsilicate aus Schmelzfluß darzustellen, so war es auch nicht wahrscheinlich, ein Silicat:

$$MgCr_2SiO_6$$

herzustellen, was durch einen Versuch bestätigt wurde.

Es war auch nicht möglich, dieses Silicat dem Diopsid beizumengen und eine homogene Schmelze zu erhalten.

Versuch I. Zu einer Diopsidmischung wurde das Silicat $MgCr_2SiO_6$, sowie das Silicat $MgAl_2SiO_6$ von beiden je 10 Molekülprozente zugesetzt. Obwohl die Abkühlungsgeschwindigkeit anscheinend gering war, gingen diese beiden Silicate nicht oder nur in sehr geringer Menge in das Diopsidsilicat ein, sondern schieden sich gesondert aus, wobei sich eine Wechselwirkung untereinander und mit dem Diopsid zeigte.

Das Silicat $MgCr_2SiO_6$ zerfiel nach der Gleichung

$$MgCr_2SiO_6 = MgO.Cr_2O_3 + SiO_2$$

die dadurch freiwerdende SiO_2 ging mit dem Silicat $MgAl_2SiO_6$ eine Verbindung ein, in der außerdem noch der größte Teil des Magnesiums durch Ca aus dem Diopsid ersetzt wurde, so daß also $CaAl_2Si_2O_8$ und ein etwas magnesiumreicherer Diopsid entstand.

In dem Schliffe finden sich neben überwiegendem Diopsid Chromspinell und Anorthit in geringerer Menge. Der Chromspinell reichert sich lokal stark an und bildet traubige Aggregate, der Anorthit, in dem wohl ein Teil des Ca durch Mg ersetzt ist, tritt in dünnen Leisten zwischen den Diopsiden auf und zeigt in symmetrisch auslöschenden Zwillingen nach

dem Albitgesetz eine Auslöschungsschiefe $M\alpha'$ von zumeist 40° bis 42°.

Die Lichtbrechung ist erheblich höher als Canadabalsam, doch bedeutend niedriger als Diopsid; wegen des spärlichen Auftretens können weitere Angaben nicht gemacht werden. Wie durch die wahrscheinliche Beimengung des Silicates $MgAl_2SiO_6$ die optischen Verhältnisse beeinflußt werden, ist nicht bekannt, keinesfalls kann es sich hier um dieses Silicat im reinen Zustande handeln, da für dieses C. Doelter und E. Dittler[1] gerade Auslöschung angeben (in allen Schnitten).

Auffallend ist es, daß trotz der langen Abkühlungszeit das Silicat $MgAl_2SiO_6$ nicht in den Diopsid einging; der Anstoß zur gesonderten Ausscheidung scheint vom Silicat $MgCr_2SiO_6$ auszugehen. Der Chromspinell entzieht wahrscheinlich dem ersten Silicat auch Al_2O_3 und MgO, aber jedenfalls nur geringe Mengen.

Ein farbloses Glas mit einer Lichtbrechung wie Canadabalsam füllt die letzten Hohlräume.

Es war nunmehr zu versuchen, ob es gelänge, feste Lösungen von $CaMgSi_2O_6$ mit kleineren Mengen von Cr_2O_3 herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Versuche ausgeführt:

Versuch II. Diopsidsilicat ($CaMgSi_2O_6$) wurde mit 10 Molekularprozenten von Chromoxyd gemengt.

Das Resultat dieses Versuches war, daß wohl etwas Chromoxyd vom Diopsid aufgenommen wurde, daß aber der größere Teil des Chromoxyds sich aus Schmelzfluß besonders ausscheidet.

Der Versuch wurde im Kurzschlußofen ausgeführt, wobei sich zwar eine krystallinische Masse ergab, welche aber der Homogenität entbehrt. Vor allem hatte sich eine Art Saigerung eingestellt, indem sich ein Teil des Chroms als Kugel im Innern der Silicatmasse ausgeschieden hatte. Was den Rest anbelangt, so war diese aus Silicaten bestehende krystalline Masse auch nicht homogen, sondern man kann in derselben deutlich einen Diopsid unterscheiden und zwischen den Diopsidkrystallen eine

[1] Diese Sitzungsber., *120*, I, p. 905.

undurchsichtige Masse, welche offenbar einem Chromsilicat entsprechen dürfte, dessen Zusammensetzung jedoch nicht eruierbar war, da die beiden hier ausgeschiedenen Komponenten nach Art eines Eutektikums innig gemengt waren. Die Chromverbindung war in die Fugen zwischen die langgestreckten Diopside eingelagert nach Art einer parallelen Verwachsung. Eine Ausscheidung von Chromoxyd konnte nicht festgestellt werden, auch eine solche von $CrO.Cr_2O_3$ scheint ausgeschlossen, da diese regulär in Oktaedern krystallisierende Verbindung leicht zu erkennen ist. Welcher Art jedoch die mit dem Diopsid verwachsene Verbindung ist, läßt sich nicht bestimmen.

Versuch III. Derselbe Versuch, jedoch nur mit 5% Cr_2O_3, wurde wiederholt; dieser wurde jedoch nicht im Kurzschlußofen, sondern in Leclercq-Fourquignon-Ofen durchgeführt.

Das Resultat war insofern günstiger, als keine Saigerung oder Differentiation eintrat, sondern eine scheinbar homogene krystalline Masse erzielt wurde. Bei Besichtigung unter dem Mikroskop zeigte sich, daß der Diopsid eine entschiedene grüne Färbung, wie sie die natürlichen Chromdiopside aufweisen, besaß, jedoch weit intensiver als diese, so daß mit Sicherheit anzunehmen ist, daß ein Teil des Chroms in den Diopsid eingegangen war. Übrigens zeigte sich auch bei dem ersten Versuche eine grünliche Färbung, wenn auch in geringerem Maße. Trotzdem war die Schmelze nicht vollkommen homogen, denn auch in dieser erstarrten Schmelze lagen zwischen den einzelnen Diopsidlamellen undurchsichtige Teile eines zweiten offenbar stark chromhaltigen Silicats.

Versuch IV. Zu einer Diopsidmischung wurden 10% (Gewichtsprozente) $K_2Cr_2O_7$ beigemengt. Der Diopsid blieb nahezu farblos, das Chrom schied sich getrennt in einer dunkelgrünen bis opaken kleinkörnigen Verbindung aus (Chromsilicat).

Immerhin zeigt dieser Versuch, daß ein Teil des Chromoxyds in das Diopsidsilicat eingegangen war, daß jedoch eine feste Lösung von diesem Oxyd mit dem Silicat $CaMgSi_2O_6$ nur innerhalb geringer Grenzen möglich ist, was auch erklären würde, daß in den natürlichen Chromoxyden stets nur geringe

Mengen von Cr_2O_3 vorhanden sind. Die Löslichkeit des Diopsidsilicats für Cr_2O_3 ist offenbar nur eine geringe.

Indessen kommt dabei noch ein anderer Faktor in Betracht: die Abkühlungsgeschwindigkeit.

Es ist verständlich, daß bei rascher Abkühlung, wie sie im Kurzschlußofen stattfindet, die Tendenz vorhanden ist zur gesonderten Trennung der beiden Komponenten, also hier des Diopsidsilicats und des Chromoxydsilicats, daher bei langsamerer Abkühlung, wie sie im Versuch II stattfindet, die Möglichkeit, daß das Chromoxyd mit dem Diopsidsilicat eine feste Lösung bildet, vorhanden war. Bei noch langsamerer Abkühlung ist es sehr wahrscheinlich, daß es gelingen kann, den ganzen Gehalt an Chromoxyd durch das Diopsidsilicat aufnehmen zu lassen. Wir haben auch bei dem Silicat $MgAl_2SiO_6$ gesehen, daß bei rascher Abkühlung sich dieses nicht herstellen läßt, weil in solchem Falle die beiden Komponenten (in diesem Falle $MgSiO_3$ und $MgO \cdot Al_2O_3$) sich trennen. Bei der Sinterung ist es jedoch eher möglich, das reine Silicat zu erhalten. Es müssen also noch Versuche bei der Sinterungstemperatur ausgeführt werden.

Es sei noch ganz allgemein bemerkt, daß alle unsere Versuche kaum den natürlichen Verhältnissen entsprechen, da die Abkühlungsgeschwindigkeit in der Natur eine viel geringere ist als in unseren Öfen.